

研究简报

NC208型甲醇合成催化剂¹

杨 意 泉

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

NC208型甲醇合成催化剂是由厦门大学化学系和南化公司催化剂厂联合研制成功的. 1994年化学系完成实验室催化剂研制工作, 同年8月首次在南京化学工业(集团)公司催化剂厂扩试生产. 二年多来应用户要求多次试产达一百多吨, 分别在江苏泰州化肥厂、安徽滁州化肥厂、南化氮肥厂等20多家联醇厂推广应用. 1996年制定 NC208型催化剂的企业标准. 同年经国家化工催化剂质量监督检验中心抽样检验, 结果与企业标准相符. 1997年, 本项目通过国家教委组织的科技成果鉴定和江苏石化厅组织的新产品鉴定.

1 质量监测结果

国家化工催化剂质量监督检验中心抽查检验结论: “样品经检验符合该厂 Q/320000NH112-1996企业标准所规定的各项技术指标, 判定该产品为合格品.” 其检验报告如表1.

表1 国家化工催化剂质量监督检验中心检验报告

Tab. 1 Testing report of catalyst NC208

质量指标名称	计量单位	标准指标	检验数据
耐热前活性(一氧化碳转化率)	%	81.0	85.9
耐热后活性(一氧化碳转化率)	%	65.0	73.5
抗压碎强度平均值	N/Cm	145	213

产品名称: NC208型联醇催化剂; 检验依据: Q/320000NH112-1996; 检验日期: 1996年10月

2 催化特性

1) 低温活性

NC208催化剂的最佳反应温度为240~250℃, 比C207低5~10℃, 在实验室反应条件($\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 10/72/3/15$, 5.0 MPa, 空速 $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$)下, 甲醇时空得率比C207高约21%; 在210~230℃温度范围内高约30%. TPD的表征结果表明, NC208比C207具有较高的表面 Cu^+ 浓度. 金属助剂的添加使NC208对CO的主脱附峰(236℃)比C207低42℃; 对 H_2 的主脱附峰(240℃)比C207高28℃^[1]. NC208对 H_2 和CO的脱附温度均调整在240℃左右, 从而表现较C207更具低温活性的特点.

2) 热稳定性

表2 示出三种催化剂耐热前后活性对比结果. 从表2可见, 在联醇合成气的条件下, NC208 催化剂经耐热处理后, CO 转化率为74. 2%, 比 C207高约10%; 在实验室反应条件下, NC208 催化剂经耐热处理后甲醇收率为 $1.35\text{ g h}^{-1}\text{ mL}^{-1}$, 比 C207高约66%. NC208型甲醇合成催化剂的热稳定性明显优于 C207. 对两种工作态催化剂经250、300 和350 耐热3h 试验后的 XRD 表征结果表明, 改进型 NC208的 $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^0$ 大于 C207. 添加金属助剂组份的 NC208, 使氧化锌表面具有较多的+ 1价阳离子缺位, 从而有利于其缺位上还原后的 Cu^+ 价态的稳定, 并具有较强抗深度还原的能力, 从而保持表面活性位 ' $\text{Cu}_x^0\text{-Cu}^+\text{-O-Zn}^{2+}$ ' 的稳定性^[2].

表2 三种甲醇合成催化剂耐热前后活性对比结果

Tab. 2 Comparative activity of three catalysts for methanol synthesis before and after heating

催化剂 (来源)	侧压强度 (N/cm)	甲醇收率($\text{g h}^{-1}\text{ mL}^{-1}$) ^a		CO 转化率(%) ^b	
		初活性	耐热后	初活性	耐热后
NC208(L)(实验室)	—	1.80	1.50	86.5	76.7
NC208(扩试产品平均值)	220.8	1.65	1.35	86.5	74.2
C207(工业产品平均值)	183	1.39	0.81	86.1	69.4

注: a. 甲醇收率由实验室测定. $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 10/72/3/15$, 5.0 MPa , $2 \times 10^4\text{ h}^{-1}$; 耐热后活性指400 热处理 3 h.
b. CO 转化率由南化质检科根据企业标准测定. 联醇气 CO 含量2.5% ~ 4.5%, 10.0 MPa , $2 \times 10^4\text{ h}^{-1}$, 250 ; 耐热后活性指450 热处理5 h.

3) 甲醇选择性

从表2的结果可见, NC208和 C207二者对 CO 的转化率的初始活性相当, 但 NC208的甲醇收率比 C207高约18%. 首家试用 NC208催化剂的江苏泰州化肥厂的总结报告指出, 在24. 0 MPa 联醇生产条件下粗甲醇中甲醇含量比 C207提高2% ~ 5%. 由此说明, NC208催化剂合成甲醇的选择性比 C207高. 对两种工作态催化剂孔半径和比孔容的测定表明^[2], 两种工作态催化剂的比孔容相当; 平均的孔半径 NC208比 C207大23%; NC208孔分布在20 ~ 10 nm 占58. 9%, 而 C207只占36. 7%. C207大孔和小孔占主要, 大孔易产生高级烃和高级醇, 小孔易产生甲烷等低碳烃.

4) 使用寿命比 C207延长1 ~ 3个月(15% ~ 45%).

表3为泰州化肥厂 $\cong 500$ 塔使用不同型号催化剂的效果对比. NC208催化剂使用寿命186 d, 比 C207延长44% (C207为120 d); 平均日产甲醇比 C207提高25. 2%. 用户使用结果表明, NC208使用寿命比 C207延长1 ~ 3个月(15% ~ 45%).

表3 两种催化剂在 ≈ 500 塔合成甲醇活性对比Tab. 3 Comparison in catalytic activity of two catalysts for methanol synthesis at ≈ 500 column

产量名称	单位	NC208	C207	增长率(%)
120 d 内	m ³	2420.9	1944	24.5
寿命期间*	m ³	3801.9	2106	80.5
日 均	m ³ /d	20.44	16.33	25.2

* NC208装填量0.97 t, 使用寿命186 d; C207装填量1.18 t; 使用寿命120 d

参 考 文 献

- 1 车长针, 杨意泉, 许翩翩等. 改进型甲醇合成催化剂 NC208的 TPD、TPO 和 TPR 研究. 厦门大学学报(自然科学版), 1995, 34(4): 566 ~ 571
- 2 杨意泉, 林仲玉, 车长针等. 改进型铜基甲醇合成催化剂 NC208的活性相谱学表征. 高等学校化学学报, 1997, 18(1): 103 ~ 106

Modified Copper- based Catalyst NC208 for Methanol Synthesis

Yang Yiquan

(Dept. of Chem. Xiamen Univ., State Key Lab. of Phys.

Chem. for Solid Surf., Xiamen 361005)

Abstract The modified copper-based catalyst NC208 for methanol synthesis, prepared by adding small amount of the metal oxide MO_x to the industrial catalyst C207, was investigated in this laboratory and tested in industrial scale in more than twenty factories. The results showed that NC208 had higher activity under low temperature and better selectivity and better heat- stability than that of C207.

Key words Methanol Synthesis, Catalyst NC208, Catalytic characterization